

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-119833

(43)Date of publication of application : 25.04.2000

(51)Int.Cl.

C23C 2/08
C23C 2/06
C23C 28/00

(21)Application number : 10-288323

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 09.10.1998

(72)Inventor : MAKI JUN

ISAKI TERUAKI
OMI HIROSHI
IRIKAWA HIDEAKI
SUGIYAMA SEIJI

(54) HOT DIP Sn-Zn PLATED STEEL SHEET FOR ELECTRICAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot dip plated steel sheet for an electrical member uniting Pb free solderability, whisker resistance and electromagnetic wave shielding performance without the use of Pb.

SOLUTION: A plating layer is composed of 1 to 50% Zn, Sn and inevitable impurities, the surface roughness is $\leq 1.5 \mu\text{m}$ by RMS, and, the coating weight is 15 to 50 g/m² per side. Moreover, desirably, the contact resistance value is $\leq 2 \text{ m}\Omega$, or the luster value in the surface is ≥ 30 , and it is possible that the boundary of the plating-steel sheet is provided with an Ni film, or the outermost surface is provided with a chemical conversion film. This plated steel sheet has suitable characteristics as a surface treated steel sheet for an electrical member which does not use Pb.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000119833
PUBLICATION DATE : 25-04-00

APPLICATION DATE : 09-10-98
APPLICATION NUMBER : 10288323

APPLICANT : NIPPON STEEL CORP;

INVENTOR : SUGIYAMA SEIJI;

INT.CL. : C23C 2/08 C23C 2/06 C23C 28/00

TITLE : HOT DIP Sn-Zn PLATED STEEL SHEET FOR ELECTRICAL MEMBER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hot dip plated steel sheet for an electrical member uniting Pb free solderability, whisker resistance and electromagnetic wave shielding performance without the use of Pb.

SOLUTION: A plating layer is composed of 1 to 50% Zn, Sn and inevitable impurities, the surface roughness is $\leq 1.5 \mu\text{m}$ by RMS, and, the coating weight is 15 to 50 g/m² per side. Moreover, desirably, the contact resistance value is $\leq 2 \text{ m}\Omega$, or the luster value in the surface is ≥ 30 , and it is possible that the boundary of the plating-steel sheet is provided with an Ni film, or the outermost surface is provided with a chemical conversion film. This plated steel sheet has suitable characteristics as a surface treated steel sheet for an electrical member which does not use Pb.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] a plating layer -- 1 - 50% of Zn, Sn, and an unescapable impurity -- becoming -- surface roughness -- less than [RMS1.5micrometer] -- it is -- and plating coating weight -- per [15] one side - 50 g/m² it is -- melting Sn-Zn plating steel plate for electric members characterized by things.

[Claim 2] The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members according to claim 1 characterized by the inter-electrode resistance (contact resistance value) when inserting a steel plate with the electrode of a two-sheet pile and 4mm of diameters of an electrode of a pair, and applying 11kg pressurization being less than [2mohm].

[Claim 3] The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members according to claim 1 or 2 characterized by the glossiness of a plating layer front face being 30 or more.

[Claim 4] The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members according to claim 1 to 3 characterized by having the layer which consists of nickel, Fe, Co, or its compound in a Sn-Zn system plating layer and a steel plate interface.

[Claim 5] The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members according to claim 1 to 4 characterized by having the chemical conversion coat which contains Cr, Si, P1, or two sorts or more on the maximum front face.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the hot-dipping steel plate for electric members which has outstanding Pb free solder nature and whisker-proof nature, is excellent also in electromagnetic wave shielding nature from a joint, and does not use Pb.

[0002]

[Description of the Prior Art] Progress of the latest computerization and the advance of electronic equipment are remarkable, and the need of electronic equipment is in an increase inclination. There is solder nature as an important property required of the steel plate used as these members. As a surface treated steel sheet which is excellent in solder nature, the Pb-Sn plating steel plate, electric Sn plating steel plate, etc. have so far been used. Moreover, the thing of a Pb-Sn system has been used so much also as solder until now. However, as everyone knows, Pb is toxic to the body and is in the inclination for the use to be controlled as matter by which a burden is placed on an environment.

[0003] From such flow, the demand to Pb free surface treated steel sheet is increasing. Although there is an electric Sn plating steel plate as the candidate material, needlelike Sn single crystal called a whisker to electric Sn plating steel plate from ancient times generates, and the fault of producing the short circuit of a circuit is known. By the miniaturization of electronic parts, the problem of this whisker is increasing increasingly recently. As that with which this fault is compensated, the electrolytic zinc-coated carbon steel sheet which was excellent in JP,8-134690,A at solder nature is indicated. Moreover, these people have also indicated the nickel-Sn-Zn plating steel plate in JP,2-270970,A. On the other hand, the effect to the body of an electromagnetic wave attracts attention recently, and the opinion that the electromagnetic wave itself becomes causes, such as a child gun, is also taken out not to mention the bad influence to a pace maker. The demand to the surface treated steel sheet excellent in electromagnetic wave shielding nature is increasing in the electrical and electric equipment and the electronic equipment field from such a background.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although it has engine performance sufficient with iron as an electromagnetic shielding material, when a machine is generally actually seen as a case which carries out internal organs, leakage of the electromagnetic wave from a joint poses a problem. this invention -- Pb free solder nature and whisker-proof nature -- having -- in addition -- and it excels also in electromagnetic wave shielding nature from a joint, and the completely new ingredient which does not use Pb, either is offered.

[0005]

[Means for Solving the Problem] This inventions added examination variously about the factor by the side of the ingredient exerted on the above-mentioned property. Although it is the phase out of which the candidate material of current versatility has come as Pb free solder, the ingredient centering on Sn is examined at the core. Specifically, they are a Sn-Zn system, a Sn-Ag system, a Sn-Bi system, etc. In order to have good wettability to these Pb(s) free solder, it is necessary to use Sn as a main plating

metal. However, in pure Sn plating, since it is inferior to whisker-proof nature and rust-proof nature, Zn shall be alloyed to Sn. Furthermore, a header and this invention are completed from a joint to electromagnetic wave shielding nature for the roughness on the front face of plating, surface contact resistance, and the thickness of plating involving. And the place made into the summary of this invention is shown below.

[0006] (1) a plating layer -- 1 - 50% of Zn, Sn, and an unescapable impurity -- becoming -- surface roughness -- less than [RMS1.5micrometer] -- it is -- and plating coating weight -- per [15] one side - 50 g/m² it is -- melting Sn-Zn plating steel plate for electric members characterized by things.

(2) The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members given in the above (1) characterized by the inter-electrode resistance (contact resistance value) when inserting a steel plate with the electrode of a two-sheet pile and 4mm of diameters of an electrode of a pair, and applying 11kg pressurization being less than [2mohm].

(3) The above (1) characterized by the glossiness of a plating layer front face being 30 or more, or the melting Sn-Zn plating steel plate for electric members given in (2).

(4) The melting Sn-Zn plating steel plate for electric members given in aforementioned (1) - (3) characterized by having the layer which consists of nickel, Fe, Co, or its compound in a Sn-Zn system plating layer and a steel plate interface.

(5) Be in the melting Sn-Zn plating steel plate for electric members given in aforementioned (1) - (4) characterized by having the chemical conversion coat which contains Cr, Si, P1, or two sorts or more on the maximum front face.

[0007] Next, this invention is explained to a detail. First, the reason for limitation of Sn-Zn plating of a plating layer is explained. A Sn-Zn plating layer makes the amount of Zn 1 - 50%. This is because the amount of Zn is inferior to whisker-proof nature and rust-proof nature in it being less than 1%. On the other hand, it is easy to cause white rust generating, and the melting point of a Sn-Zn alloy rises, and Zn content of 50% ** is accompanied by the difficulty on manufacture. As a component of plating, containing minor constituents other than this does not spoil the meaning of this invention. There may be Fe, nickel, Co, Sb, Bi, etc. as a minor constituent.

[0008] Moreover, as coating weight of plating, they are per [15] one side - 50 g/m². It carries out. Coating weight is 15 g/m². There is an inclination for it to be inferior also to corrosion resistance naturally in it being the following, and to be inferior also to electromagnetic wave shielding nature. Coating weight is 50g/m². If it exceeds, while a property will be saturated, since Sn is used as the main plating metal, cost increase is caused. The surface roughness of plating is limited to less than [RMS1.5micrometer]. When surface roughness is large, it is because leakage of the electromagnetic wave from a joint becomes large and a result inferior to shielding nature is brought. RMS was adopted as an index of roughness. RMS means root mean square granularity, ** the integral value of the square of the granularity curve of a certain section by section die length, and takes a square root. Control of surface roughness shall be based on plating conditions, the cooling conditions after plating, temper rolling, etc.

[0009] As Sn-Zn plating, although the part is used for autoparts etc., this is based on electroplating. Although it will become smooth in electroplating if it is difficult to make surface smoothness small generally and reflow processing etc. is performed, the part cost rise will be caused. Moreover, although a certain amount of plating coating weight is required for electromagnetic wave shielding nature, generally electroplating of Sn has low current density, and it is difficult to make it such big coating weight in electroplating.

[0010] Moreover, electromagnetic wave shielding nature is greatly influenced by surface resistance. Then, in this invention, a surface contact resistance value is limited to less than [2mohm]. Since an absolute value was considerably changed with the measuring method, in this invention, the contact resistance value sandwiched the steel plate with the electrode of a two-sheet pile and a pair, and measured inter-electrode resistance. As the condition, the product made from Cu, 4mmphi, and a flat electrode were used, and it considered as the value when pressurizing by 11kgf. If surface roughness changes, the appearance of a Sn-Zn plating steel plate, especially gloss will be influenced. If gloss

decreased, since a beautiful appearance peculiar to Sn system plating would be spoiled, the minimum of a gloss value was set to 30 in this invention.

[0011] In this invention, Sn-Zn plating is performed by the hot-dipping method. Under the present circumstances, in order to raise the wettability of plating, it is also possible to perform pre plating which consists of nickel, Co, Fe, or this compound. Suppose that it has the layer which becomes a Sn-Zn plating layer and a steel plate interface from nickel, Fe, Co, or its compound at this time. Although not limited especially about the coating weight, it is 0.2 - 1 g/m². Extent is desirable. Furthermore, it is also possible to carry out chemical conversion of the front face of Sn-Zn plating. Suppose that it has a chemical conversion coat containing Cr, Si, P1, or two sorts or more at this time. Corrosion resistance improves by performing chemical conversion which contains Cr especially. Although especially the coating weight at this time is not limited, either, generally they are 20 mg/m² by Cr conversion. It is [following] extent.

[0012] Especially the presentation of the plating negative to be used is not limited, either. However, in the part of which advanced workability is required, the application of IF steel excellent in workability is desirable. To the application of which workability is not required, application of aluminum-k steel is desirable. Moreover, as a manufacturing method of a steel plate, it shall be based on the usual approach. A steel component is adjusted for example, by converter-vacuum-degassing processing, and is ingoted, and slab is manufactured and hot-rolled by a continuous casting process etc. as the hot-dipping approach -- large -- flux growth and ZENJIMA -- although there is law, it can manufacture by both of the manufacturing methods. Furthermore, although the temper rolling for adjustment of the annealing processing which is the zero frequency span guru processing and the reforming processing of plating which are appearance equalization processing after hot dipping, a surface state, and the quality of the material etc. may occur as after treatment after plating in addition to chemical conversion, such as a chromate, it is also possible not to limit these and to apply them especially in this invention.

[0013] Next, an example explains this invention to a detail further.

[Example] (Example 1) After ingoting the steel of the component shown in Table 1 by the usual converter-vacuum-degassing processing and considering as slab, hot rolling, cold rolling, and a continuous-annealing process were performed on condition that usual, and the annealing steel plate (0.6mm of board thickness) was obtained. nickel plating was performed to this steel plate with electroplating. After an appropriate time, Sn-Zn plating was performed with flux growth. Flux is ZnCl₂. It was used having carried out roll coating of the water solution, and the presentation of Zn was changed to 0 - 60%. Bath temperature considered as 240-400 degrees C, and adjusted plating coating weight by air wiping after plating. In this way, temper rolling of the manufactured plating steel plate was carried out with the roll which has various roughness, and surface roughness was adjusted. The after-treatment coat was given to some of these steel plates. The class of after treatment and a presentation are shown below. In addition, all after-treatment coats were considered as double-sided same processing, and the method of presentation of the coating weight was carried out as shown in Table 2. ** Chromate film : it is the amount of metal Cr(s) g/m² A display, ** chemical conversion A: It is the amount of silicas g/m² Display. The engine performance as these steel plates for electric equipments was evaluated. The evaluation approach at this time was based on the approach described below. Plating conditions and a performance-evaluation result are shown in Table 3.

[0014]

[Table 1]

表1 めっき原板の成分 (wt%)

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Al	N
A	0.012	0.09	0.30	0.008	0.012	0.082	0.002	0.05	0.0033
B	0.0020	0.03	0.25	0.007	0.010	0.001	0.002	0.06	0.0026

[0015]

[Table 2]

表 2 後処理の種類

符号	処理の種類	組成(添加量の多い順)
α	クロメート A	シリカ, クロム酸, リン酸, アクリル系樹脂
β	化成皮膜 A	シリカ, リン酸, アクリル系樹脂

[0016]

[Table 3]

表 3 材料明細と評価結果

番号	鋼種	めっき		後処理		RMS (μm)	接触抵抗 ($\text{m}\Omega$)	光沢値	ゼロクロストイム	耐ホイスカーティ性	電磁波シールド性	耐食性	総合評価	備考
		Zn量 g/m ²	付着量 g/m ²	種類	量 g/m ²									
1	A	8	30	α	0.005	0.65	0.50	215	○	○	○	○	○	
2	B	8	30	α	0.005	0.72	0.52	201	○	○	○	○	○	
3	A	2	30	α	0.005	0.75	0.51	200	○	○	○	△	△	
4	A	5	30	α	0.005	0.78	0.52	208	○	○	○	○	○	
5	A	14	30	α	0.005	0.67	0.48	199	○	○	○	○	○	
6	A	25	30	α	0.005	0.64	0.50	210	○	○	○	○	○	
7	A	35	30	α	0.005	0.68	0.51	208	○	○	○	○	○	
8	A	45	30	α	0.005	0.68	0.53	211	○	○	○	△	△	本発明例
9	B	8	18	α	0.005	0.45	0.51	231	○	○	○	○	○	
10	B	8	25	α	0.005	0.54	0.47	228	○	○	○	○	○	
11	B	8	45	α	0.005	0.81	0.51	198	○	○	○	○	○	
12	B	8	30	α	0.010	0.72	0.58	185	○	○	○	○	○	
13	B	8	30	α	0.018	0.72	0.65	203	○	○	○	○	○	
14	B	8	30	α	0.025	0.72	1.05	204	○	○	○	○	○	
15	A	8	30	β	0.1	0.65	0.64	210	○	○	○	○	○	
16	A	8	30	β	0.2	0.65	0.64	209	○	○	○	○	○	
17	A	8	30	β	0.33	0.65	1.33	211	○	○	○	○	○	
18	A	8	30	α	0.005	0.28	0.48	256	○	○	○	○	○	
19	A	8	30	α	0.005	0.08	0.51	154	○	○	○	○	○	
20	A	8	30	α	0.005	1.38	0.39	76	○	○	△	○	△	
21	A	8	20	無し	無し	0.59	0.39	218	○	○	○	○	○	
22	A	8	30	無し	無し	0.59	0.43	215	○	○	○	○	○	
23	A	8	40	無し	無し	0.59	0.42	220	○	○	○	○	○	
24	A	20	20	無し	無し	0.59	0.40	214	○	○	○	○	○	
25	A	8	30	α	0.040	0.85	2.09	207	△	○	△	○	△	
26	A	8	30	β	0.50	0.65	2.11	210	△	○	△	○	△	
27	A	0	30	α	0.005	0.68	0.50	208	○	×	○	×	×	比較例
28	A	55	30	α	0.005	0.71	0.50	207	○	○	○	×	×	
29	A	8	10	α	0.005	0.35	0.55	227	○	○	×	×	×	
30	A	8	30	α	0.005	1.85	0.28	25	○	○	×	○	×	
31	A E T	10	電クロ	0.01	0.22	0.21	315	○	×	×	×	×	×	
32	A E T	10	電クロ	0.02	0.22	0.25	310	○	×	×	×	×	×	

*総合評価判定基準 ○: 優れる △: 使用可能 ×: 使用不可

*E T: 電気めっき

*電クロ: 電解クロメート

[0017] (1) The RMS value which is a surface roughness surface roughness index was measured. An indication was given the average of a front flesh side.

(2) Two 30x60mm steel plates were inserted into the copper inter-electrode of one pair of contact resistance value, the inter-electrode electric resistance when pressurizing inter-electrode by air ** was

measured, and it considered as the contact resistance value. The part which connects the terminal of a steel plate carried out grinding of plating and the after-treatment coat, and calculated the average of n=5.

[Measuring condition]

diameter of electrode: -- 4mm electrode tip configuration: -- flat welding-pressure: -- the gloss value was measured with the glossmeter of 11kg(3) gloss value marketing. The incident angle in this case was made into 60 degrees.

[0018] (4) Pb free solder nature use solder and flux presupposed that it is the same as (1), and measured the zero cross time of a 10x50mm sample with the equipment which records time amount change of a solder meniscus.

[Valuation basis]

O : less than 3 second x:3-second ** [0019] (5) After performing cupping processing of whisker-proof nature 100phi and 30mm depth, the moisture tub trial was performed for the sample for three months on condition that 60 degrees C and RH90%. Then, generating of a whisker was observed with the electron microscope.

[Valuation basis]

O: whisker-generating-less x:whisker generating [0020] (6) The case of aluminum nature with which only the electromagnetic wave shielding nature surface was opened wide was made, the dispatch object of an electromagnetic wave was put in into it, this was covered by the sample of 100x100, the weight of 1kgf was carried from the top, the receiving object of an electromagnetic wave has been arranged to the case exterior, and attenuation of the electromagnetic wave when changing a frequency was measured.

Evaluation was performed by the attenuation factor in the frequency of 100MHz.

[Valuation basis]

O: 20-35dB [of 35dB / of attenuation factors / or more **:attenuation factors] x: -- less than 20dB of attenuation factors [0021] (7) To a sample with a corrosion resistance of 70x150mm, it is JIS. The salt spray test of a publication was performed to Z2371, and white rust and a rust generating situation were evaluated.

[Valuation basis]

O: rust generating nothing and 3% [of white rust generating] or less **:rust generating nothing and 20% [of white rust generating] or less x:rust generating [0022] If Zn does not contain in a plating layer, it is inferior to whisker-proof nature and corrosion resistance (example 24 of a comparison), and even if Zn is conversely superfluous, it is easy to generate white rust, and inferior to corrosion resistance (example 25 of a comparison). Also when there is little coating weight of plating, it is inferior to corrosion resistance and electromagnetic wave shielding nature (example 26 of a comparison). When the roughness on the front face of plating is large, electromagnetic wave shielding nature is inferior (example 27 of a comparison). In electric tinning material (examples 28 and 29 of a comparison) like before, solder nature is inferior to the whisker-proof nature of a good thing, electromagnetic wave shielding nature, and corrosion resistance. Moreover, it checks [tend] solder nature and electromagnetic wave shielding nature and (examples 22 and 23) is not desirable if a contact resistance value exceeds 2.

[0023] (Example 2) The annealing plate of an example 1 was used, pre plating, such as nickel-Fe, and Fe, Co, was performed, and Sn-Zn plating was performed with flux growth. moreover, the cold-rolled plate before annealing of an example 1 -- using it -- pre plating nothing and nickel pre plating -- ZENJIMA -- Sn-Zn plating was performed by law. The amount of Zn of Sn-Zn plating was fixed to 8%, and, as for the steel type at this time, the class of after treatment fixed A steel of Table 1 to alpha of Table 2. In this way, the same approach as an example 1 estimated the manufactured sample. The result is summarized in Table 4.

[0024]

[Table 4]

表4 材料明細と評価結果

番号	製造法	プレメッキ種	めっき付着量 (g/m ²)	後処理付着量 (g/m ²)	RMS (μm)	接触抵抗 (mΩ)	光沢値	ゼロクロスタイム	耐ホイスカーティ性	電磁波シールド性	耐食性	総合評価	備考
1	フラックス	Fe	30	0.005	0.62	0.51	218	○	○	○	○	○	本発明例
2	フラックス	Co	30	0.005	0.62	0.50	202	○	○	○	○	○	
3	フラックス	Ni-Co	30	0.005	0.71	0.51	200	○	○	○	○	○	
4	フラックス	Fe-Ni	20	0.005	0.55	0.49	209	○	○	○	○	○	
5	フラックス	Fe-Ni	30	0.005	0.70	0.48	196	○	○	○	○	○	
6	フラックス	Fe-Ni	40	0.005	0.63	0.51	211	○	○	○	○	○	
7	フラックス	Fe-Ni	30	無し	0.68	0.50	200	○	○	○	○	○	
8	ゼンジマー	無し	20	0.005	0.58	0.53	218	○	○	○	○	○	
9	ゼンジマー	無し	30	0.005	0.59	0.49	232	○	○	○	○	○	
10	ゼンジマー	無し	30	無し	0.62	0.47	227	○	○	○	○	○	
11	ゼンジマー	Ni	25	0.005	0.72	0.52	196	○	○	○	○	○	

*総合評価判定基準 ○：優れる △：使用可能 ×：使用不可

[0025]

[Effect of the Invention] The new ingredient which this invention fulfills Pb free solder nature required of an electric member, whisker-proof nature, the electromagnetic wave shielding nature from a joint, and many properties of corrosion resistance with sufficient balance, and does not use Pb is offered. It becomes possible to eliminate the factor which can do a bad influence to the body, such as Pb and an electromagnetic wave, by this invention, and the contribution on industry is large.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-119833

(P2000-119833A)

(43)公開日 平成12年4月25日 (2000.4.25)

(51)Int.Cl.⁷

C 23 C
2/08
2/06
28/00

識別記号

F I

C 23 C
2/08
2/06
28/00

テマコード(参考)

4 K 0 2 7.
4 K 0 4 4

A

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-288323

(22)出願日

平成10年10月9日 (1998.10.9)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 真木 純

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 伊崎 輝明

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74)代理人 100074790

弁理士 椎名 強

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板

(57)【要約】

【課題】 Pbフリー半田性、耐ホイスカー性、電磁波シールド性を兼備し、Pbを使用することのない、電気部材用溶融めっき鋼板を提供する。

【解決手段】 めっき層が、1～50%のZn、Sn及び不可避的不純物からなり、表面粗度がRMSで1.5 μ m以下で、かつめっき付着量が片面当たり15～50 g/m²であるような溶融Sn-Znめっき鋼板。更に、接触抵抗値が2mΩ以下であること、あるいは表面の光沢値が30以上であることが望ましく、めっき-鋼板界面にNi系皮膜を有する、あるいは最表面に化成処理皮膜を有してもよい。

【効果】 該めっき鋼板は、Pbを使用しない電気部材用表面処理鋼板として好適な特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 めっき層が1～50%のZn, Sn及び不可避的不純物よりなり、表面の粗度がRMS 1.5 μm以下で、かつめっき付着量が片面当たり15～50 g/m²であることを特徴とする電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項2】 鋼板を2枚重ね、一対の電極径4mmの電極で挟み、11kgの加圧をかけたときの電極間の抵抗値（接触抵抗値）が2mΩ以下であることを特徴とする請求項1に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項3】 めっき層表面の光沢度が30以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項4】 Sn-Zn系めっき層、鋼板界面に、Ni, Fe, Co, またはその化合物よりなる層を有することを特徴とする請求項1～3に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【請求項5】 最表面に、Cr, Si, Pbの1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することを特徴とする請求項1～4に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れたPbフリー半田性、耐ホイスカーカー性を有し、かつ接合部からの電磁波シールド性にも優れ、またPbを使用しない電気部材用溶融めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】最近の情報化の進展、電子機器の進歩は目覚しく、電子機器の需要は増大傾向にある。これらの部材として使用される鋼板に要求される重要な特性として、半田性がある。これまで半田性に優れる表面処理鋼板としては、Pb-Snめっき鋼板、電気Snめっき鋼板等が使用されてきた。また半田としてもこれまでPb-Sn系のものが多量に使用されてきた。しかし周知のように、Pbは人体に対して毒性があり、環境に負担がかかる物質としてその使用が抑制される傾向にある。

【0003】このような流れから、Pbフリー表面処理鋼板に対する要求が高まりつつある。その候補材として電気Snめっき鋼板があるが、昔から電気Snめっき鋼板にはホイスカーカーと呼ばれる針状のSn単結晶が生成し、回路の短絡を生じるという欠点が知られている。電子部品の小型化により、このホイスカーカーの問題は最近益々高まりつつある。この欠点を補うものとして、例えば特開平8-134690号公報に半田性に優れた電気亜鉛めっき鋼板が開示されている。また本出願人らも特開平2-270970号公報において、Ni-Sn-Znめっき鋼板を開示してきた。一方、最近注目を集めているのが電磁波の人体に対する影響であり、ペースメーカー

への悪影響は勿論のこと、電磁波自体が小児ガン等の原因になるという説も出されている。このような背景から電磁波シールド性に優れた表面処理鋼板に対する要求が電気、電子機器分野において高まりつつある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】一般に、電磁波シールド材としては鉄で十分な性能を有するが、実際に機械を内蔵する筐体としてみた際には、接合部からの電磁波の漏洩が問題となる。本発明はPbフリー半田性、耐ホイスカーカー性を兼備し、なおかつ接合部からの電磁波シールド性にも優れ、Pbも使用しない全く新しい材料を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明では、上記の特性に及ぼす材料側の要因について、種々検討を加えた。Pbフリー半田としては、現在種々の候補材が出ている段階であるが、Snを中心とする材料が中心に検討されている。具体的には、Sn-Zn系、Sn-Ag系、Sn-Bi系等である。これらPbフリー半田に対して良好な濡れ性を有するには、Snを主たるめっき金属として用いる必要がある。しかし純Snめっきでは、耐ホイスカーカー性、耐赤錆性に劣ることから、SnにZnを合金化するものとする。更に接合部からの電磁波シールド性には、めっき表面の粗度、表面の接触抵抗、めっきの厚みが関与していることを見出し、本発明を完成させたものである。そして、本発明の要旨とするところは、以下に示すものである。

【0006】(1)めっき層が1～50%のZn, Sn及び不可避的不純物よりなり、表面の粗度がRMS 1.5 μm以下で、かつめっき付着量が片面当たり15～50 g/m²であることを特徴とする電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

(2)鋼板を2枚重ね、一対の電極径4mmの電極で挟み、11kgの加圧をかけたときの電極間の抵抗値（接触抵抗値）が2mΩ以下であることを特徴とする前記

(1)に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

(3)めっき層表面の光沢度が30以上であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

40 (4)Sn-Zn系めっき層、鋼板界面に、Ni, Fe, Co, またはその化合物よりなる層を有することを特徴とする前記(1)～(3)に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板。

(5)最表面に、Cr, Si, Pbの1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することを特徴とする前記

(1)～(4)に記載の電気部材用溶融Sn-Znめっき鋼板にある。

【0007】次に本発明を詳細に説明する。まず、めっき層のSn-Znめっきの限定理由を述べる。Sn-Znめっき層は、Zn量を1～50%とする。これは、Z

Sn 量が1%未満であると耐ホイスカーカー性及び耐赤錆性に劣るためである。一方、50%超の Zn 含有は、白錆発生を招きやすく、また Sn-Zn 合金の融点が上昇して製造上の困難を伴う。めっきの成分としては、これ以外の微量成分を含有することは本発明の趣旨を損なうものではない。微量成分としては、 Fe , Ni , Co , Sb , Bi 等がありうる。

【0008】また、めっきの付着量としては、片面当たり15~50g/m²とする。付着量が15g/m²未満であると、当然耐食性にも劣り、また電磁波シールド性にも劣る傾向がある。付着量が50g/m²を超えると、特性が飽和すると共に、 Sn を主めっき金属としているためにコスト増大を招く。めっきの表面粗度は、RMS 1.5 μm以下に限定する。表面粗度が大きいと、接合部からの電磁波の漏洩が大きくなり、シールド性に劣る結果となるためである。粗度の指標としては、RMSを採用した。RMSは自乗平均粗さを意味し、ある区間の粗さ曲線の自乗の積分値を区間長さで除し、平方根をとったものである。表面粗度の制御はめっき条件、めっき後の冷却条件、調質圧延等によるものとする。

【0009】 Sn-Zn めっきとしては、自動車部品等に一部使用されているが、これは電気めっき法によるものである。電気めっき法では、一般に表面の平滑度を小さくすることは困難で、リフロー処理等を施すと平滑になるが、その分コスト上昇を招くことになる。また電磁波シールド性のためには、ある程度のめっき付着量が必要であるが、 Sn の電気めっきは一般に電流密度が低く、電気めっき法ではそのような大きな付着量にするのは困難である。

【0010】また、電磁波シールド性は、表面の抵抗値にも大きく影響される。そこで本発明においては、表面の接触抵抗値を2mΩ以下に限定する。接触抵抗値は、その測定方法により絶対値がかなり変動するため、本発明においては、鋼板を2枚重ね、一対の電極で挟み、電極間の抵抗値を測定した。その条件としては、 Cu 製、4mmφ、フラット電極を使用し、11kgfで加圧したときの値とした。表面の粗度が変わってくると、 Sn-Zn めっき鋼板の外観、特に光沢に影響する。光沢が減じると、 Sn 系めっき特有の美しい外観が損なわれるため、本発明において光沢値の下限を30とした。

【0011】本発明においては、 Sn-Zn めっきを溶融めっき法により施すものである。この際、めっきの濡れ性を高めるために、 Ni , Co , Fe , あるいはこの化合物よりなるプレめっきを施すことも可能である。このときには、 Sn-Zn めっき層、鋼板界面に、 Ni , Fe , Co 、またはその化合物よりなる層を有すること

とする。その付着量については、特に限定しないが、0.2~1g/m²程度が望ましい。更に、 Sn-Zn めっきの表面を化成処理することも可能である。このとき、 Cr , Si , P の1または2種以上を含有する化成処理皮膜を有することとする。特に、 Cr を含有する化成処理を施すことで、耐食性が向上する。この時の付着量も特に限定しないが、一般には Cr 換算で20mg/m²以下程度である。

【0012】使用するめっき原板の組成も特に限定するものではない。しかし高度な加工性を要求される部位には、加工性に優れたIF鋼の適用が望ましい。加工性を要求されない用途に対しては、A1-k鋼の適用が望ましい。また鋼板の製造法としては通常の方法によるものとする。鋼成分は例えば転炉-真空脱ガス処理により調節されて溶製され、鋼片は連続铸造法等で製造され熱間圧延される。溶融めっき方法として大きくフラックス法とゼンジマー法があるが、どちらの製造法でも製造可能である。さらに、めっき後の後処理として、クロメート等の化成処理以外に、溶融めっき後の外観均一化処理であるゼロスパンブル処理、めっきの改質処理である焼鈍処理、表面状態、材質の調整のための調質圧延等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

【0013】次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例】(実施例1)表1に示す成分の鋼を通常の転炉-真空脱ガス処理により溶製し、鋼片とした後、通常の条件で熱間圧延、冷間圧延、連続焼鈍工程を行い、焼鈍鋼板(板厚0.6mm)を得た。この鋼板に電気めっき法で Ni めっきを施した。かかる後、フラックス法で Sn-Zn めっきを行った。フラックスは ZnCl_2 水溶液をロール塗布して使用し、 Zn の組成は0~60%まで変更した。浴温は240~400°Cとし、めっき後エアワイピングによりめっき付着量を調整した。こうして製造しためっき鋼板を種々の粗度を有するロールで調質圧延して表面粗度を調節した。これらの鋼板の一部には後処理皮膜を施した。後処理の種類と組成を下に示す。なお、後処理皮膜は全て両面同一処理とし、その付着量の表示方法は、表2のようにした。
 ①クロメート皮膜: 金属 Cr 量をg/m²で表示、②化成処理A:シリカ量をg/m²で表示。これらの電気機材用鋼板としての性能を評価した。このときの評価方法は下に記述した方法によった。めっき条件と性能評価結果を表3に示す。

【0014】

【表1】

表1 めっき原板の成分 (wt%)

符号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Nb	Al	N
A	0.012	0.09	0.30	0.008	0.012	0.082	0.002	0.05	0.0033
B	0.0020	0.03	0.25	0.007	0.010	0.001	0.002	0.06	0.0026

【0015】

* * 【表2】

表2 後処理の種類

符号	処理の種類	組成(添加量の多い順)
α	クロメートA	シリカ、クロム酸、リン酸、アクリル系樹脂
β	化成皮膜A	シリカ、リン酸、アクリル系樹脂

【0016】

※ ※ 【表3】

表3 材料明細と評価結果

番号	鋼種	めっき		後処理		RMS (μm)	接触抵抗 ($\text{m}\Omega$)	光沢値	ゼロクロスタイム	耐ホイスクーパー性	電磁波シールド性	耐食性	総合評価	備考
		Zn量 g/m ²	付着量 g/m ²	種類	量 g/m ²									
1	A 8	30	α	0.005	0.65	0.60	215	○	○	○	○	○	○	
2	B 8	30	α	0.005	0.72	0.52	201	○	○	○	○	○	○	
3	A 2	30	α	0.005	0.75	0.51	200	○	○	○	○	△	△	
4	A 5	30	α	0.005	0.78	0.52	208	○	○	○	○	○	○	
5	A 14	30	α	0.006	0.67	0.48	199	○	○	○	○	○	○	
6	A 25	30	α	0.005	0.64	0.50	210	○	○	○	○	○	○	
7	A 35	30	α	0.005	0.66	0.51	208	○	○	○	○	○	○	
8	A 45	30	α	0.005	0.66	0.53	211	○	○	○	○	△	△	
9	B 8	18	α	0.005	0.45	0.51	231	○	○	○	○	○	○	
10	B 8	25	α	0.005	0.54	0.47	228	○	○	○	○	○	○	
11	B 8	45	α	0.005	0.81	0.51	188	○	○	○	○	○	○	
12	B 8	30	α	0.010	0.72	0.56	185	○	○	○	○	○	○	
13	B 8	30	α	0.018	0.72	0.65	203	○	○	○	○	○	○	
14	B 8	30	α	0.025	0.72	1.05	204	○	○	○	○	○	○	
15	A 8	30	β	0.1	0.65	0.64	210	○	○	○	○	○	○	
16	A 8	30	β	0.2	0.65	0.64	209	○	○	○	○	○	○	
17	A 8	30	β	0.33	0.65	1.33	211	○	○	○	○	○	○	
18	A 8	30	α	0.005	0.28	0.48	258	○	○	○	○	○	○	
19	A 8	30	α	0.005	0.99	0.51	184	○	○	○	○	○	○	
20	A 8	30	α	0.005	1.38	0.39	76	○	○	△	○	△		
21	A 8	20	無し	無し	0.58	0.38	218	○	○	○	○	○	○	
22	A 8	30	無し	無し	0.58	0.43	215	○	○	○	○	○	○	
23	A 8	40	無し	無し	0.59	0.42	220	○	○	○	○	○	○	
24	A 20	20	無し	無し	0.59	0.40	214	○	○	○	○	○	○	
25	A 8	30	α	0.040	0.65	2.08	207	△	○	△	○	△		
26	A 8	30	β	0.50	0.65	2.11	210	△	○	△	○	△		
27	A 0	30	α	0.005	0.68	0.50	206	○	×	○	×	×	×	
28	A 55	30	α	0.005	0.71	0.50	207	○	○	○	×	×	×	
29	A 8	10	α	0.005	0.35	0.55	227	○	○	×	×	×	×	
30	A 8	30	α	0.005	1.65	0.28	25	○	○	×	○	×		
31	A ET	10	電クロ	0.01	0.22	0.21	315	○	×	×	×	×	×	
32	A ET	10	電クロ	0.02	0.22	0.25	310	○	×	×	×	×	×	

*総合評価判定基準 ○:優れる △:使用可能 ×:使用不可

*ET:電気めっき

*電クロ:電解クロムート

【0017】(1) 表面粗度

★の平均値とした。

表面粗度指標である、RMS値を測定した。表示は表裏★50 (2) 接触抵抗値

1対の銅製電極間に $30 \times 60 \text{ mm}$ の鋼板2枚を挟み、エア圧で電極間を加圧したときの電極間の電気抵抗を測定し、接触抵抗値とした。鋼板の端子を接続する部分はめっき、後処理皮膜を研削し、 $n=5$ の平均値を求めた。

〔測定条件〕

電極径：4 mm

電極先端形状：フラット

加圧力：11 kg

(3) 光沢値

市販の光沢計により、光沢値を測定した。この際の入射角は 60° とした。

【0018】(4) Pbフリー半田性

使用半田、フランクスは、(1)と同じとし、半田メニスカスの時間変化を記録する装置により、 $10 \times 50 \text{ mm}$ の試料のゼロクロスタイムを測定した。

〔評価基準〕

○：3秒以内

×：3秒超

【0019】(5) 耐ホイスカーチ性

100ϕ 、 30 mm 深さの円筒絞り加工を行った後、試料を 60°C 、RH 90%の条件で湿気槽試験を3ヶ月間行った。その後、ホイスカーチの発生を電子顕微鏡により観察した。

〔評価基準〕

○：ホイスカーチ発生無し

×：ホイスカーチ発生

【0020】(6) 電磁波シールド性

上辺のみが開放されたアルミ性の筐体を作成し、その中に電磁波の発信体を入れ、これを $100 \times 100 \text{ mm}$ の試料で蓋をし、上から 1 kgf の重りをのせ、電磁波の受信体を筐体外部に配置し、周波数を変えたときの電磁波の減衰を測定した。評価は周波数 100 MHz における減衰率を行った。

〔評価基準〕

○：減衰率 35 dB 以上△：減衰率 $20 \sim 35 \text{ dB}$ ×：減衰率 20 dB 未満

【0021】(7) 耐食性

$70 \times 150 \text{ mm}$ の試料に、JIS Z 2371に記載の塩水噴霧試験を行い、白錆、赤錆発生状況を評価した。

〔評価基準〕

10 ○：赤錆発生無し、白錆発生3%以下

△：赤錆発生無し、白錆発生20%以下

×：赤錆発生

【0022】めっき層にZnが含有されないと、耐ホイスカーチ性、耐食性に劣り（比較例24）、また逆にZnが過剰であっても白錆が発生しやすく、耐食性に劣る（比較例25）。めっきの付着量が少ない場合も耐食性及び電磁波シールド性に劣る（比較例26）。めっき表面の粗度が大きい場合には電磁波シールド性が劣る（比較例27）。従来のような電気錫めっき材（比較例2

20 8, 29）では、半田性は良好なもの、耐ホイスカーチ性、電磁波シールド性、耐食性に劣る。また接触抵抗値が2を超えると、半田性、電磁波シールド性を阻害する方向にあり（実施例2, 23）好ましくない。

【0023】（実施例2）実施例1の焼鈍板を使用し、Ni-Fe, Fe, Co等のプレめっきを施し、フランクス法でSn-Znめっきを施した。また、実施例1の焼鈍前の冷延板を使用し、プレめっき無し、Niプレめっきでゼンジマー法によりSn-Znめっきを施した。このときの鋼種は表1のA鋼をSn-ZnめっきのZn量は8%に、後処理の種類は表2のαに固定した。こうして製造した試料を実施例1と同じ方法で評価した。その結果を表4にまとめる。

【0024】

【表4】

表4 材料明細と評価結果

番号	製造法	プレメッキ種類	めっき付着量 (g/m ²)	後処理付着量 (g/m ²)	RMS (μm)	接触抵抗 (mΩ)	光沢値	ゼロクロスタイム	耐ホイスカーティ性	電磁波シールド性	耐食性	総合評価	備考
1	フラックス	Fe	30	0.005	0.62	0.51	218	○	○	○	○	○	本発明例
2	フラックス	Co	30	0.005	0.62	0.50	202	○	○	○	○	○	
3	フラックス	Ni-Co	30	0.005	0.71	0.51	200	○	○	○	○	○	
4	フラックス	Fe-Ni	20	0.005	0.56	0.49	209	○	○	○	○	○	
5	フラックス	Fe-Ni	30	0.005	0.70	0.48	196	○	○	○	○	○	
6	フラックス	Fe-Ni	40	0.005	0.63	0.51	211	○	○	○	○	○	
7	フラックス	Fe-Ni	30	無し	0.68	0.50	200	○	○	○	○	○	
8	ゼンジマー	無し	20	0.005	0.58	0.53	218	○	○	○	○	○	
9	ゼンジマー	無し	30	0.005	0.58	0.49	232	○	○	○	○	○	
10	ゼンジマー	無し	30	無し	0.62	0.47	227	○	○	○	○	○	
11	ゼンジマー	Ni	25	0.005	0.72	0.52	196	○	○	○	○	○	

*総合評価判定基準 ○：優れる △：使用可能 ×：使用不可

【0025】

【発明の効果】本発明は、電気部材に要求されるPbフリー半田性、耐ホイスカーティ性、接合部からの電磁波シールド性、耐食性という諸特性をバランスよく満たし、か

20 *つPbを使用しない新しい材料を提供するものである。本発明により、Pb、電磁波というような人体へ悪影響を及ぼしうる要因を排除することが可能となり産業上の寄与は大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 近江 洋

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 入川 秀昭

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 杉山 誠司

福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AB01 AB12 AB14

AB26 AB43 AB46 AC82 AE23

4K044 AA02 AB02 AB10 BA06 BA10

BA14 BA15 BA17 BB03 BB04

BC08 BC09 BC14 CA11 CA16

CA18